

Rec'd PTO

JUN 2005

10/8853

PCT/JP2004/009273

24.6.2004

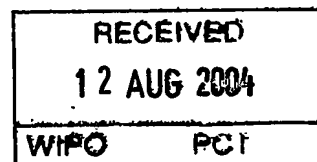
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-181256  
[ST. 10/C]: [JP2003-181256]



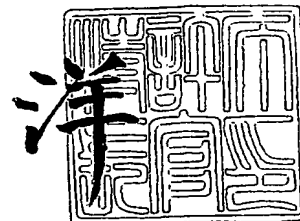
出願人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3066954

【書類名】 特許願

【整理番号】 255413

【提出日】 平成15年 6月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F 16/12

【発明の名称】 ブロックポリマー、それを含有するポリマー含有組成物、  
インク組成物、液体付与装置及びヘッドキット

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 須田 栄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 東 隆司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 佐藤 公一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 中澤 郁郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 池上 正幸

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

**【氏名】** 椿 圭一郎

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

**【氏名又は名称】** キャノン株式会社

**【代表者】** 御手洗 富士夫

**【代理人】**

**【識別番号】** 100090538

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 西山 恵三

**【電話番号】** 03-3758-2111

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100096965

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会  
社内

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 内尾 裕一

**【電話番号】** 03-3758-2111

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 011224

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブロックポリマー、それを含有するポリマー含有組成物、インク組成物、液体付与装置及びヘッドキット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルエーテル主鎖で構成され、3種以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、  
疎水性を有する第一のブロックセグメントと、  
下限臨界溶液温度が70℃を超える第二のブロックセグメントと、  
イオン性を有する第三のブロックセグメントとを少なくとも有することを特徴とするブロックポリマー。

【請求項2】 前記第二のブロックセグメントが、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1記載のブロックポリマー。

【化1】



(式中、Aは置換されていても良いポリビニル基を表す。Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。また、mは2から50までの整数を表す。それぞれのBは異なっても良い。R<sup>1</sup>は水素原子、-CH<sub>3</sub>または-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。)

【請求項3】 前記第三のブロックセグメントは、アニオン性を示すブロックセグメントであることを特徴とする請求項1または2記載のブロックポリマー。

【請求項4】 前記一般式(1)で表されるブロックセグメントが、下記一般式(2)であることを特徴とする請求項2記載のブロックポリマー。

【化2】



(式中、 $n$ は2から50までの整数を表す。 $R^2$ は水素原子もしくは $-CH_3$ や $-C_2H_5$ を表す。)

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載のブロックポリマー、溶媒または分散媒、および機能性物質を含有することを特徴とするポリマー含有組成物。

【請求項6】 前記機能性物質が前記ブロックポリマーに内包されていることを特徴とする請求項5記載のポリマー含有組成物。

【請求項7】 請求項5または6記載のポリマー含有組成物を含み、前記機能性物質が色材であることを特徴とするインク組成物。

【請求項8】 請求項5または6記載のポリマー含有組成物に吐出のためのエネルギーを作用させてインクを吐出するための液体吐出手段と、

前記液体吐出手段を駆動するための駆動手段とを備えることを特徴とする液体吐出装置。

【請求項9】 請求項7記載のインク組成物を吐出するための吐出ヘッドと

、  
前記吐出ヘッドに供給される前記インク組成物を保持した容器とを内包していることを特徴とするヘッドキット。

【請求項10】 前記容器に対して前記インク組成物を充填するための充填手段を更に有することを特徴とする請求項9記載のヘッドキット。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なブロックポリマー、それを含有するポリマー含有組成物、インク組成物、液体付与装置及びヘッドキットに関する。

##### 【0002】

#### 【背景技術】

粒状固体を含有する水性分散材料には、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、または粒状固体として着色剤を有するインク、トナー等の色材が良く知られている。近年、デジ

タル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

### 【0003】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡させ、インクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐出させる方法である。

### 【0004】

これらのインクジェット方法に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時ににじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することが検討されている。例えば、顔料を非イオン性ポリマーによって分散させ、立体的に顔料の凝集を抑制する方法や、また、親水性成分および疎水性成分を各1成分以上有するイオン性ブロックポリマーによって顔料を分散させる方法が提案されている。しかし、粒子間の相互作用による凝集を抑制し、溶媒中で安定して長時間に分散する分散性、色味や発色性といった点において更なる改善が望まれている（特許文献1及び特許文献2参照）。

### 【0005】

#### 【特許文献1】

特許登録第2635235号明細書

#### 【特許文献2】

特許登録第2635266号明細書

### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な背景技術を鑑みてなされたものであり、機能性物質を溶媒

に良好に分散することのできるブロックポリマーを提供するものである。

#### 【0007】

また、本発明は、溶媒中における顔料または染料の機能性物質の分散性安定性が高く、さらには印刷画像の色味、発色性のよいインクジェット記録用のインク組成物を提供するものである。

#### 【0008】

また、本発明は、上記のインク組成物を用いた液体付与方法およびそれに使用する液体付与装置を提供するものである。

#### 【0009】

また、本発明は、上記のインク組成物を保持し、吐出するためのヘッドキットを提供するものである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の本発明により解決される。

#### 【0011】

本発明における第一の発明は、ポリビニルエーテル主鎖で構成され、3種以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、疎水性を有する第一のブロックセグメントと、下限臨界溶液温度が70℃を超える第二のブロックセグメントと、イオン性を有する第三のブロックセグメントとを少なくとも有することを特徴とするブロックポリマーである。

#### 【0012】

第二の発明は、第一の発明のブロックポリマー、溶媒または分散媒、および機能性物質を含有することを特徴とするポリマー含有組成物である。

#### 【0013】

第三の発明は、第二の発明のポリマー含有組成物を含み、機能性物質が色材であることを特徴とするインク組成物である。

#### 【0014】

第四の発明は、第二の発明のポリマー含有組成物に吐出のためのエネルギーを



作用させてインクを吐出するための液体吐出手段と、

前記液体吐出手段を駆動するための駆動手段とを備えることを特徴とする液体吐出装置である。

#### 【0015】

第五の発明は、第三の発明のインク組成物を吐出するための吐出ヘッドと、前記吐出ヘッドに供給される前記インク組成物を保持するための容器とを内包していることを特徴とするヘッドキットである。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明でいうブロックポリマーとは、異なる複数種のポリマーセグメントがポリマー鎖に連結した共重合体であり、ブロック共重合体、ブロックポリマーとも呼ばれる。

#### 【0018】

第一の発明は、ポリビニルエーテル主鎖で構成され、3種以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、疎水性を有する第一のブロックセグメントと、下限臨界溶液温度が70℃を超える第二のブロックセグメントと、イオン性を有する第三のブロックセグメントとを少なくとも有することを特徴とするブロックポリマーである。好ましくは、前記ブロックポリマーの主たる構成成分が両親媒性であることを特徴とするブロックポリマーである。

#### 【0019】

ここで下限臨界溶液温度とは、その温度以下では親媒性、その温度より高い場合は疎媒性となる温度のことを意味する。下限臨界溶液温度の測定としては、ポリマーの水溶液を作成し500nmの光の透過率を測定する方法が挙げられる（The Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry、30巻、2407頁、1992年）。下限臨界溶液温度以下においては、感熱応答性ポリマーの水溶液の透過率は100%であるのに対し、下限臨界溶液温度より高い温度では、ポリマー水溶液は白濁し、透過率が減少する。この透過率の変化した温度を測定することに

よって下限臨界溶液温度は測定できる。

### 【0020】

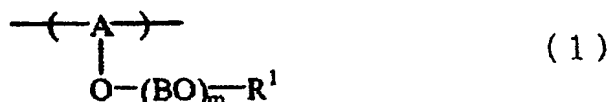
また疎媒性、親媒性の対象としては、水性溶媒が好ましい。言い換えれば本発明のブロックポリマーは疎水セグメントと親水セグメントをそれぞれ少なくとも一つ持つことが好ましい。前記ブロックポリマーはABA、ABC等のブロック形態がより好ましい。本発明では、ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーであってもよいし、ブロックポリマーのあるセグメントが共重合セグメントであってもよいし、グラジエントセグメントであってもよい。

### 【0021】

また、第二のブロックセグメントは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントであることが好ましい。

### 【0022】

#### 【化3】



### 【0023】

式中、Aは置換されていても良いポリビニル基を表す。

Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。それぞれのBは異なっても良い。

R<sup>1</sup>は水素原子もしくは-CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。

また、mは2から50までの整数を表す。

### 【0024】

好ましくは、前記ブロックポリマーの主たる構成成分が両親媒性であることを特徴とするブロックポリマーである。本発明のブロックポリマー中の少なくとも一つのブロックセグメントが疎媒性で、少なくとも一つのブロックセグメントが親媒性であることで両親媒性が発現する。疎媒性、親媒性の対象としては、水性溶媒が好ましい。言い換えれば本発明のブロックポリマーは疎水セグメントと親

水セグメントをそれぞれ少なくとも一つ持つことが好ましい。

#### 【0025】

前記ブロックポリマーはABA型、ABC型、ABCD型、ABCA型のブロック形態がより好ましい。また、ABCDE型等5種類以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーでもよい。

#### 【0026】

前記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントおよび下限臨界溶液温度が70℃を超えるブロックセグメントは下限臨界溶液温度以下では親水性であることから、コア部に疎水性セグメント、シェル部に親水性セグメントからなるミセル粒子を形成し、よってミセル粒子は機能性物質をコア部に内包させることが可能である。例えば機能性物質が色材の場合、色材内包型のインク組成物を形成することが可能となる。

#### 【0027】

また、本発明の前記一般式(1)および(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントにおける側鎖の繰り返し数 $m$ は、2以上50以下であり、好ましく用いられる範囲としては2以上20以下である。2以上20以下であると、高分子鎖内、高分子鎖間の絡まりあいが少なく、溶剤への分散性が向上するため好ましい。

#### 【0028】

また、本発明の下限臨界溶液温度を有するブロックセグメントの下限臨界溶液温度は70℃を超える温度が好ましい。70℃を超える温度であると、機能性物質を内包したポリマーミセル分散液を保存する際に、シェル部を形成するブロックセグメントが親水性を示す温度の範囲が広くなり、温度上昇により容易にブロックセグメントの親水性が失われることがない。よって、ミセル間における凝集・沈降が生じることなく、機能性物質を安定に分散することができる。よって、水性溶媒中で機能性物質を内包し安定に分散するためには、下限臨界温度は70℃を超える温度であることが好ましい。

#### 【0029】

また、70℃を超える温度である下限臨界溶液温度を有し、その温度が例えば

80℃以上である前記ブロックセグメントが前記一般式(1)で表されるのが好ましい。

### 【0030】

本発明に用いられるポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーについて説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが(特開平11-080221号公報)、青島らによるカチオンリビング重合による方法(特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報)がある。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジエントポリマー等の様々なポリマーを、長さ(分子量)を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I<sub>2</sub>系、HCl/SnCl<sub>4</sub>系等で行うこともできる。

### 【0031】

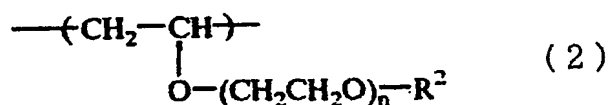
また、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。

### 【0032】

本発明に用いられる前記一般式(1)に示すブロックポリマーが、下記一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントであることが好ましい。

### 【0033】

#### 【化4】



### 【0034】

式中、nは2から50までの整数を表す。

R<sup>2</sup>は水素原子もしくは-CH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。

### 【0035】

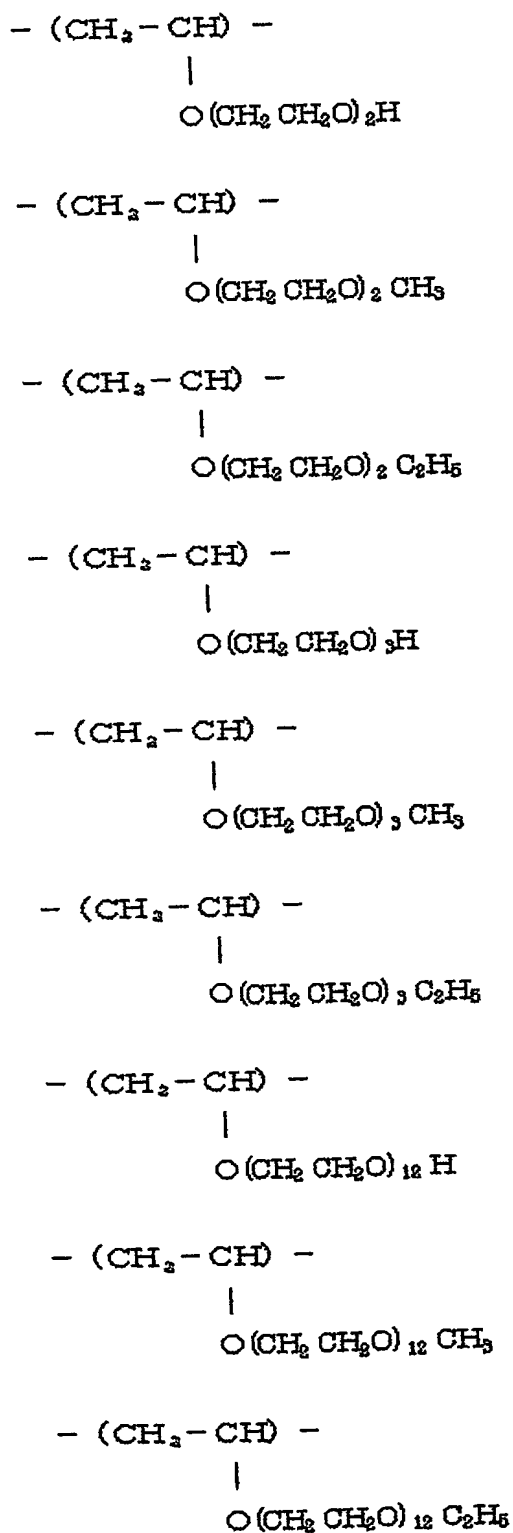
また、本発明の前記一般式(1)および(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントにおける側鎖の繰り返し数 $n$ は、2以上50以下であり、好ましく用いられる範囲としては2以上20以下である。2以上20以下であると、高分子鎖内、高分子鎖間の絡まりあいが少なく、溶剤への分散性が向上するため好ましい。

【0036】

一般式(2)で表される繰り返し単位構造の具体例を以下に挙げるが、何ら限定されるものではない。

【0037】

【化5】



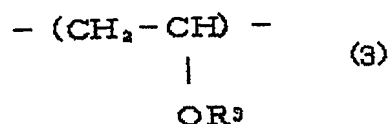
【0038】

本発明に用いられる3つ以上のブロックセグメントを持つブロックポリマーの

疎水性ブロックセグメントが、下記の一般式(3)で表される繰り返し単位を含有するのが好ましい。

【0039】

【化6】



【0040】

式中、 $\text{R}^3$ は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $\text{Ph}$ 、 $\text{Pyr}$ 、 $\text{Ph-Ph}$ 、 $\text{Ph-Pyr}$ 、 $-(\text{CH}(\text{R}^4)-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{O})_p-\text{R}^6$ および $-(\text{CH}_2)_k-(\text{O})_l-\text{R}^6$ から選ばれ、芳香族環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてもよい。

【0041】

$p$ は1から18の整数、 $k$ は1から36の整数、 $l$ は0または1である。

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $\text{CH}_3$ である。

$\text{R}^6$ は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $\text{Ph}$ 、 $\text{Pyr}$ 、 $\text{Ph-Ph}$ 、 $\text{Ph-Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}^7$ であり、炭素原子に結合している水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基または $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてもよい。

$\text{R}^7$ は炭素数1から4のアルキル基である。

【0042】

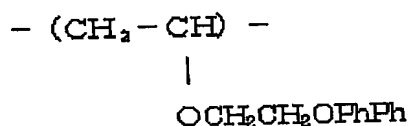
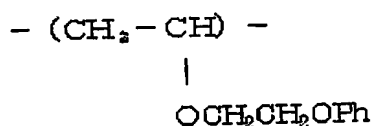
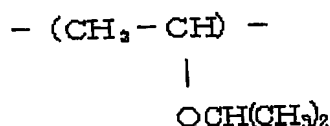
本発明で、 $-\text{Ph}$ はフェニル基、 $-\text{Pyr}$ はピリジル基、 $-\text{Ph-Ph}$ はビフェニル基、および $-\text{Ph-Pyr}$ はピリジルフエニル基を表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフエニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

【0043】

一般式(3)で表される繰り返し単位構造の具体例を以下に挙げるが、何ら限定されるものではない。

【0044】

【化7】



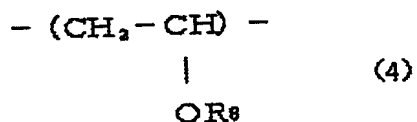
(Phはフェニレン基をあらわす。)

【0045】

本発明に用いられるアニオン性を示すブロックセグメントが、下記一般式(4)で表される繰り返し単位構造を含有するのが好ましい。

【0046】

【化8】



【0047】

一般式(4)中、 $R^8$ は $-X-\text{COO}-$ を表す。Xは炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または $-(\text{CH}(R^9)-\text{CH}(R^{10})-\text{O})_p-(\text{CH}_2)_r-$ もしくは $-(\text{CH}_2)_s-(\text{O})_t-(\text{CH}_2)_u-$ または、それらのメチレン基の少なくとも一つがカルボニル基または芳香環構造で置換された構造を表す。



## 【0048】

r は 1 から 18 までの整数を表す。s は 1 から 36 までの整数を表す。

t は 1 または 0 を表す。u は 1 から 18 の整数を表す。

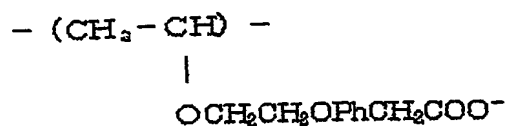
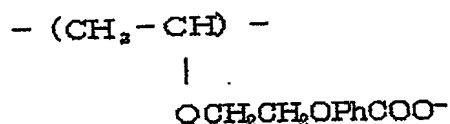
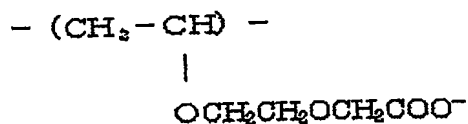
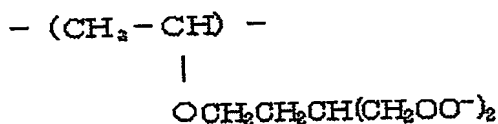
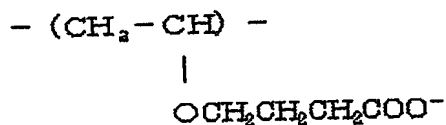
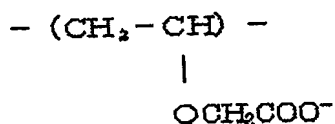
R 9、R 10 はアルキル基を表す。R 9、R 10 は同じでも又は異なっていて  
もよい。

## 【0049】

一般式 (4) で表されるアニオン性を示す繰り返し単位構造の具体例を以下に  
挙げるが、何ら限定されるものではない。

## 【0050】

## 【化9】



(Ph はフェニレン基をあらわす。)

## 【0051】

本発明において、一般式(4)で表される少なくとも1つのアニオン性繰返し単位の含有量は0.5~99mol%、好ましくは1~90mol%の範囲が望ましい。0.5~99mol%の範囲であると、カルボン酸の働くべき相互作用が十分に働くことで機能を十分に発揮するため好ましい。

#### 【0052】

本発明に好ましく使用される両親媒性のブロックポリマーは、例えば、上記一般式(1)の繰返し単位構造から親水性ブロックセグメントと、上記一般式(3)の繰返し単位構造から疎水性ブロックセグメント、および上記一般式(4)の繰返し単位構造からアニオン性を示すブロックセグメントを選択し、合成することにより得ることができる。

#### 【0053】

本発明のブロックポリマーの数平均分子量(Mn)は、200以上100000以下であり、好ましく用いられる範囲としては1000以上100000以下である。100000以下であると、高分子鎖内、高分子鎖間の絡まりあいが少なく、溶剤に分散しやすい。200以上であると、高分子としての立体効果を十分に発揮することができる。各ブロックセグメントの好ましい重合度は3以上10000以下である。さらに好ましくは5以上5000以下である。さらに好ましくは10以上4000以下である。

#### 【0054】

また、分散安定性向上、内包性向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度T<sub>g</sub>は、好ましくは20℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、一般にガラス転移点の低い柔軟い特性を有するため、好ましく用いられる。

#### 【0055】

次に本発明の第二の発明について説明する。

#### 【0056】

本発明の第二の発明は、第一の発明のブロックポリマー、溶媒または分散媒、および機能性物質を含有することを特徴とするポリマー含有組成物である。上記のブロックポリマーと色材などの有用な所定の機能を奏する機能物質を含有し、前記ブロックポリマーは機能物質等を良好に分散するのに好適に用いることができる。

#### 【0057】

前記機能性物質とは、所定の機能を有する物質であり、例えば化合物、混合物、固体、液体、その他の形態の物質を含むが、例えば除草剤、殺虫剤等の農薬に利用可能な物質、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬として利用可能な物質、口紅、ファンデーション、頬紅、保湿クリーム等の化粧品に利用可能な物質、染料、顔料、着色顔料等の色材、その組成物をあげることができる。本発明においては、染料、顔料、着色顔料等の色材が好ましく用いられる。

#### 【0058】

本発明においては、機能性物質とブロックポリマーとが粒子となって溶媒に分散しているが、前記溶媒に分散している粒子としては、所定の機能を有する機能性物質が単独に分散している粒子、ブロックポリマーの親水部に前記機能性物質が吸着して分散している粒子、機能性物質がブロックポリマーに内包されている粒子、ブロックポリマー単独で形成している粒子が挙げられる。所定の機能を有する機能性物質は全てブロックポリマーに内包されている状態が好ましい。機能性物質がブロックポリマーに包接されている状態としては、ブロックポリマーが形成する高分子ミセル中に機能性物質が内包されている状態が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0059】

本発明の機能性物質分散組成物に含有される所定の機能を有する機能性物質の含有量としては、0.1wt%以上70wt%以下である。好ましくは0.5wt%以上50wt%以下である。さらに好ましくは1wt%以上30wt%以下である。0.1wt%以上であると、所定の機能を発揮でき、70wt%以下であると、適した組成物としての粘度を有するため好ましい。

#### 【0060】

本発明の機能性物質分散組成物をインク組成物に適用した場合、色材分散インクの分散安定性、着色力、さらに色の鮮やかさには粒子間の相互作用、分散粒子の粒径及び粒径の均一さが大きく影響を及ぼす。すなわち溶媒中に分散した粒子間で凝集が生じると粒子が大きく成長し、結果沈殿してしまい、安定したインク分散組成物が得られない。また粒径と着色力は反比例の関係にあることから (Annalen der Physik、25巻、377頁、1908年)、粒径が大きい場合、あるいは粒径が小さい場合でも粒径分布が広いと着色力や色の鮮やかさが低下してしまう場合がある。

#### 【0061】

本発明の組成物は、粒子分散の安定化、着色力の向上及び色の鮮やかさの向上を図ることを目的とし、好ましくは粒子同士の凝集が抑制され、粒子粒径が小さく、粒径分布の狭い分散粒子を含有する組成物である。

#### 【0062】

本発明に使用する3つ以上のブロックセグメントを持つブロックポリマーは、少なくとも1つの疎水セグメントと前記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントあるいは、下限臨界溶液温度を有しその温度が70℃を超えるブロックセグメントを含有している。前記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントおよび下限臨界溶液温度が70℃以上であるブロックセグメントは下限臨界溶液温度以下では親水性であることから、コア部に疎水性セグメント、シェル部に親水性セグメントからなるミセル粒子を形成し、よってミセル粒子は機能性物質をコア部に内包させることが可能である。例えば機能性物質が色材の場合、色材内包型のインク組成物を形成することが可能となる。

#### 【0063】

また本発明においてより好ましく用いられるブロックポリマーは、疎水性ブロックセグメントをA、一般式(1)で表されるブロックセグメント、あるいは下限臨界溶液温度が70℃を超えるブロックセグメントをB、イオン性を示すブロックセグメントをCとすると、ABCの順序に配列したブロックポリマーである。イオン性を示すブロックセグメントとは、例えばアニオン性やカチオン性の性

質を有するブロックセグメントのことをいう。

#### 【0064】

上記ブロックポリマーは水性溶媒中において、コア部に疎水性を示すAブロックセグメント、シェル部にBブロックセグメント、シェル部の外側にCブロックセグメントからなるミセル粒子を形成する。それゆえ、色材をブロックポリマーが形成するミセル中に内包させることが可能であり、すなわち、色材内包型のインク組成物を形成することが可能となる。さらに、ミセルのシェル部の外側はイオン性を示すブロックセグメントC、例えばアニオン性繰り返し単位構造を有していることから、色材を内包しているポリマーミセル粒子もアニオン性を示す。よってポリマーミセル粒子間では、電気的反発により、またミセルのシェル部の立体障害性よりミセル間の凝集が抑制され、水溶媒中で安定に分散でき、また、その分散組成物の粒子の粒径も非常に揃った均一なものとするのが可能である。また、その分散組成物の粒子の粒径も非常に揃った均一なものとするのも可能である点でも好ましい。さらには、色材をポリマーで内包することは、その耐環境安定性を向上することが可能である点でも好ましい。機能性物質がポリマーミセル中に内包されていることは、例えば高分子ミセル非存在下に機能性物質が溶媒中に分散しなくかつ何らかの方法で高分子ミセルを崩壊させたとき機能性物質が溶媒中に分離してくることで確認することができる。また、電子顕微鏡等によっても確認することができる。

#### 【0065】

ブロックポリマーミセル粒子の平均粒径は光子相関法等で測定可能である。本発明は主に光子相関法である動的光散乱法による測定を用いている。粒径の均一さの指標としては一般的に、Gulariらが示した分散度指数 $\mu/G^2$  ( $\mu$ : キュムラント展開の二次の係数、G: 減衰定数) が用いられる (The Journal of Chemical Physics、70巻、3965頁、1979年)。この値も動的光散乱法によって求められる。動的光散乱法による粒径測定装置としては、大塚電子(株)のDLS7000等の装置がある。

#### 【0066】

本発明において、機能性物質が内包されているブロックポリマーのミセル粒子

の平均粒径は200nm以下、粒径分布（分散度指数 $\mu/G^2$ ）は0.2以下が好ましい。平均粒径が200nmより大きく、あるいは粒径分布（分散度指数 $\mu/G^2$ ）が0.2より大きい場合、着色力及び色の鮮やかさが低下してしまう。

#### 【0067】

本発明の組成物に含まれる機能性物質に染料、顔料、着色顔料等の色材が用いられた組成物は、インク組成物として好ましく用いられる。

#### 【0068】

本発明のインク組成物について説明する。

#### 【0069】

以下にインク組成物に用いられる染料、有機顔料および無機顔料の具体例を示す。

#### 【0070】

また、本発明で使用する染料は、公知のものでよく、以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料又は分散染料の不溶性色素等を用いることができる。

#### 【0071】

例えば、油溶性染料としては、C. I. ソルベントブルー、-33, -38, -42, -45, -53, -65, -67, -70, -104, -114, -115, -135;  
C. I. ソルベントレッド、-25, -31, -86, -92, -97, -118, -132, -160, -186, -187, -219;  
C. I. ソルベントイエロー、-1, -49, -62, -74, -79, -82, -83, -89, -90, -120, -121, -151, -153, -154等が挙げられる。

#### 【0072】

また、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17, -19, -22, -32, -38, -51, -62, -71, -108, -146, -154;  
C. I. ダイレクトイエロー、-12, -24, -26, -44, -86, -8

7, -98, -100, -130, -142;

C. I. ダイレクトレッド, -1, -4, -13, -17, -23, -28, -31, -62, -79, -81, -83, -89, -227, -240, -242, -243;

C. I. ダイレクトブルー, -6, -22, -25, -71, -78, -86, -90, -106, -199;

C. I. ダイレクトオレンジ, -34, -39, -44, -46, -60;

C. I. ダイレクトバイオレット, -47, -48;

C. I. ダイレクトブラウン, -109;

C. I. ダイレクトグリーン, -59等の直接染料、

C. I. アシッドブラック, -2, -7, -24, -26, -31, -52, -63, -112, -118, -168, -172, -208;

C. I. アシッドイエロー, -11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71;

C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317;

C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254;

C. I. アシッドオレンジ, -7, -19;

C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39;

C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -14

2, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151  
, -162, -163;

C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -23  
, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63  
, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -  
118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -1  
70, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -18  
6, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196  
, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221;

C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -1  
4, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -3  
9, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -7  
5, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -10  
5, -119, -122, -147, -158, -160, -162, -166  
, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176,  
-179, -184, -190, -191, -194, -195, -198, -  
204, -211, -216, -217;

C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -15  
, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74  
, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99

;

C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24  
, -33, -36, -38;

C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23  
;

C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -  
17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料

;

C. I. ベーシックブラック, -2;



- C. I. ベーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -27 ;
- C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29 ;
- C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27 ;
- C. I. フードブラック, -1, -2 等が挙げられる。

#### 【0073】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して特に好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。

#### 【0074】

本発明では、顔料および染料を併用してもよい。

#### 【0075】

本発明のインク組成物に用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1～50wt%が好ましい。染料の量が、0.1wt%以上であると、より十分な画像濃度が得られ、50wt%以下であると、適した粘性を有するため好ましい。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

#### 【0076】

顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましくは黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いる。なお、上記に記した以外の色顔料、無色または淡色の顔料、または金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明において、市販の顔料を用いてもよいし、あるいは新規に合成した顔料を用いてもよい。

#### 【0077】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

#### 【0078】

黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、R

aven1500、Raven2000、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000 ULTRA II、Raven1190 ULTRA II (以上、コロンビアン・カーボン社製)、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex35、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

#### 【0079】

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment

ent Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等  
が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0080】

イエローの顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0081】

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インクの重量に対して、0.1～50wt%が好ましい。顔料の量が、0.1wt%以上であると、より十分な画像濃度が得られ、50wt%以下であると、適した粘性を有するため好ましい。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

#### 【0082】

本発明のインク組成物に含まれる溶媒は、特に限定されないが、インク組成物に含まれる成分を溶解、懸濁、分散できる媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として含まれる。

#### 【0083】

特に、本発明のインク組成物では水および水性溶媒を好適に使用することができる。

#### 【0084】

水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

#### 【0085】

本発明のインク組成物における、上記水および水性溶媒の含有量は、水性分散物の全重量に対して、20～95wt%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～90wt%の範囲である。また、本発明のポリマー含有組成物中には、上記以外の成分を含有することを妨げず、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤等の添加剤を含有することも可能である。

#### 【0086】

本発明のインク組成物中に含有される前記ブロックポリマーの含有量は、0.1～50wt%、好ましくは0.5～30wt%が望ましい。ブロックポリマーの量が0.1wt%以上であると、本発明のインク組成物に含まれる染料または顔料を十分に分散させることができ、50wt%以下であると、適した粘性を有するため好ましい。

#### 【0087】

また、本発明の好ましい一形態は、pH値が5以上であり、物質とブロックポリマーが粒子となって溶媒に分散して機能性物質分散組成物である。さらに好ましくは、pH値が7以上である。

#### 【0088】

また、上記インク組成物は刺激に対する応答性を有することができる。その刺激応答性によって、画像を形成する過程で刺激を与えることにより、インク特性

を増粘したりすることで良好な定着性を付与することができる。与える刺激種としては、温度変化、電磁波への暴露、pHの変化、濃度の変化等のなかから画像を形成する上で適当なものが選択される。

#### 【0089】

本発明の機能性物質分散組成物は、種々の刺激に応答してその状態（特性）を変化させることができる。本発明では、「刺激」としては、温度の変化；電場の印加；紫外線、可視光線または赤外線のような光（電磁波）への暴露；組成物のpHの変化；化学物質の添加；および組成物の濃度変化などを挙げることができる。

#### 【0090】

本発明における好ましい刺激は以下に挙げるものがある。その第1は温度変化であり、温度変化の範囲が、組成物の相転移温度の前後に渡る範囲である。第2に電磁波への暴露であり、電磁波の波長範囲が100から800nmであることが好ましい。第3に組成物のpH変化であり、pH変化の範囲がpH3からpH12の範囲であることが好ましい。第4に組成物の濃度の変化であり、たとえば、組成物の溶媒が蒸発または吸収されることにより、または組成物中の溶解されたポリマーの濃度を変化することにより、組成物の濃度が変化するような場合を挙げることができる。前記濃度の変化は、前記組成物が相転移を起こす濃度の前後に渡る範囲であることが好ましい。本発明においては、2種以上の刺激を組合わせて付与してもよい。

#### 【0091】

本発明における刺激に応答した状態の変化としては、ゾル状態からゲル状態への相変化、溶液状態から固体状態への相変化、化学構造の変化などを挙げることができる。また、本発明における「刺激応答性」とは、上記のような刺激に対して本発明の組成物がその性質を変化することを意味する。すなわち、刺激応答性とは、温度変化、電場印加、電磁波への暴露、pH変化、化学物質の添加、組成物の濃度変化などの刺激を組成物に対して付与することにより、この刺激（環境変化）に応じて組成物の形状や物性が著しく変化することを意味する。

#### 【0092】

本発明の組成物において変化する性質（状態、特性）は、本発明の組成物の使用目的に応じて種々選択することができる。たとえば、刺激により組成物が相変化（例えばゾルからゲルへの変化）を起こし、被記録媒体への定着性を向上させることが挙げられる。

#### 【0093】

本発明のインク組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、助剤等を添加することができる。また、親水性疎水性両部を持つ樹脂を使用することも可能である。親水性疎水性両部を持つ樹脂としては、例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合体が挙げられる。親水性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、または前記カルボン酸のモノエステル類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート等を含む。疎水性モノマーは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等を含む。もちろん、親水性、疎水性モノマーとも、前記に示したものに限定されない。

#### 【0094】

本発明の組成物中に含まれてもよい添加剤の例としては、熱または電磁波の印加により活性化される架橋剤、酸発生剤、重合開始剤等を挙げることができる。

#### 【0095】

本発明において組成物中に添加することができるその他の添加剤は、インクの安定化と記録装置中のインクの配管との安定性を得るためのpH調整剤；記録媒体へのインクの浸透を早め、見掛けの乾燥を早くする浸透剤；インク内での黴の発生を防止する防黴剤；インク中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインク中で不溶解性物の析出等を防止するキレート化剤、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止する消泡剤、酸化防止剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤等を含む。

#### 【0096】

以下に本発明のインク組成物の好ましい実施形態であるインクジェット用インク組成物の具体的内容について記載する。本発明のインクジェット用インク組成

物の作成方法としては、水および水溶性溶剤に、ブロックポリマーと色材を添加し、分散機を用いて分散させた後、遠心分離等により粗大粒子を除去し、次いで水または溶剤および添加剤等を添加し、攪拌、混合、濾過を行うことにより作成することができる。

#### 【0097】

分散機としては、例えば、超音波ホモジナイザー、ラボラトリーホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミル、ボールミル等があり、これらを単独もしくは組み合わせて用いてもよい。

#### 【0098】

##### [液体付与方法]

本発明の液体付与方法について説明する。

#### 【0099】

本発明のインク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像装置や半導体プロセス等のパターン形成装置に使用でき、この装置を用いた液体付与方法により描画することができる。本発明のインク組成物は、インクジェット法において用いることが特に好ましい。用いられるインクジェット法は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式のような周知の方法であってもよい。また、コンティニュアス型またはオンデマンド型のいずれの方法を用いてもよい。また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の最終被記録媒体に転写する記録方式に用いることもできる。

#### 【0100】

本発明の刺激応答性を有するインク組成物をインクジェット用インクとして用いる場合、本発明では、例えば、以下のような態様で 사용할 ことができる。以下の(a)から(d)の刺激によりインクを凝集することができる。

#### 【0101】

(a) 温度刺激に応答するインクとして用いる場合

インクタンク内のインクの温度と、吐出により付着した記録媒体上でのインクの温度との差による温度刺激により、本発明のインクジェット用インク組成物が

相変化を起こし、急激に増粘あるいは不溶成分の凝集が起こる。

【0102】

(b) 電磁波刺激に応答するインクとして用いる場合

インクタンク内を暗室とし、吐出により可視光にさらす方法、またはインクジェット記録装置内に設けた電磁波照射部から電磁波を照射する方法により電磁波刺激を与えることができる。その電磁波刺激により、本発明のインクジェット用インク組成物に含まれる重合官能基が重合し、増粘あるいは不溶成分の凝集が起こる。

【0103】

(c) pH変化による刺激に応答するインクとして用いる場合

インクが記録媒体に付着することにより、記録媒体の影響を受けてインクのpHが変化し、そのpH変化により、本発明のインクジェット用インク組成物が相変化を起こし、増粘あるいは不溶成分の凝集が起こる。

【0104】

(d) 濃度変化による刺激に応答するインクジェット用インク組成物を用いた場合

インクタンク内のインクの濃度と、吐出されたインクに含まれる水および水性溶剤が蒸発または被記録媒体に吸収された後の濃度との差によるインクの濃度変化により、本発明のインクジェット用インク組成物が相変化を起こし、増粘あるいは不溶成分の凝集が起こる。

【0105】

これらのインクの特性の変性により、色にじみやフェザリングを改善することや、優れた定着性を発現させることが可能である。なおインクの変性は上述した増粘あるいは不溶成分の凝集に限定されるものではない。

【0106】

また、刺激を与える方法については、様々な方法が適用し得る。好ましい一つの方法としては、刺激となる刺激付与物質を前述してきた刺激応答性のインクと混合または接触させる方法がある。例えば前記(c)のpH応答性インクに対して、相当するpHの組成物を混合する方法として、インクジェット法を適用する



ことが可能である。特開昭64-63185号公報に記載されているように、インクジェットヘッドにより画像を形成する領域全面にわたって刺激となる刺激付与物質を打ち込むようにすることもできるし、特開平8-216392号公報に記載の方法のように刺激となる刺激付与物質の量を制御して、より優れた画像を形成することもできる。

#### 【0107】

また、刺激となる刺激付与物質を染料あるいは顔料を含有するインクと兼用することも可能である。例えば、カラーインクジェット法において用いられるシアン・マゼンター・イエロー・ブラック（CMYK）インクのいずれかに刺激を与えるインクを用い、CMYKインクの他のいずれかに刺激に応答するインクを使用することで色にじみを改善することが可能である。CMYKのいずれに刺激応答性インクを用い、他のいずれに刺激を与えるインクを用いるかについては、様々な組合せが可能であるが、本発明ではそのいずれの組合せを用いてもよく、組合せの選択を限定するものではない。また、刺激を与える組成物と刺激応答インクの種類としては前述した刺激応答のパターン全てで行うことが可能であり、特に限定されるものではない。

#### 【0108】

##### 〔液体付与装置〕

本発明の液体付与装置について説明する。

#### 【0109】

本発明のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェット記録装置は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式等のようなインクジェット記録装置を含む。

#### 【0110】

図1に、インクジェット記録装置の概略的機能図を示す。50はインクジェット記録装置の中央処理ユニット（CPU）である。CPU50を制御するためのプログラムは、プログラムメモリ66に記憶されていてもよいし、あるいはいわゆるファームウェアとしてEEPROM（不図示）等の記憶手段に記憶されていてもよい。インクジェット記録装置は、記録データ作成手段（不図示、コンピュ

ータなど) から、プログラムメモリ 66 に記録データを受容する。記録データは、記録すべき画像あるいは文字の情報そのものでもよいし、それら情報の圧縮されたものでもよいし、または符号化された情報であってもよい。圧縮または符号化された情報を処理する場合には、CPU 50 に伸長または展開を行わせて記録すべき画像あるいは文字の情報を得ることができる。Xエンコーダ 62 (例えば、X方向または主走査方向に関する) およびYエンコーダ 64 (例えば、Y方向または副走査方向に関する) を設けて、被記録媒体に対するヘッドの相対位置をCPU 50 に通知することができる。

#### 【0111】

CPU 50 は、プログラムメモリ 66、Xエンコーダ 62 およびYエンコーダ 64 の情報に基づいて、画像を記録するための信号をXモータ駆動回路 52、Yモータ駆動回路 54 およびヘッド駆動回路 60 に送信する。Xモータ駆動回路 52 はX方向駆動モータ 56 を、Yモータ駆動回路 54 はY方向駆動モータ 58 をそれぞれ駆動し、ヘッド 70 を被記録媒体に対して相対的に移動させ、記録位置に移動させる。ヘッド駆動回路 60 は、ヘッド (液体吐出手段) 70 が記録位置に移動した時点で、各種インク組成物 (Y、M、C、K) あるいは刺激となる刺激付与物質の吐出を行わせるための信号をヘッド 70 に送信し、記録を行う。ヘッド 70 は、単色のインク組成物を吐出するためのものであってもよいし、複数種のインク組成物を吐出するためのものであってもよいし、あるいは刺激となる刺激付与物質を吐出する機能を併せて有していてもよい。

#### 【0112】

また、本発明のインク組成物は、被記録媒体に直接インクを付着させる直接記録方式を用いる装置に用いることもできるし、潜像を形成した中間転写体にインクにより像形成した後、紙等の最終被記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

#### 【0113】

##### [被記録媒体]

本発明の被記録媒体について説明する。

## 【0114】

前述のように刺激となる刺激付与物質を刺激応答性インクと混合または接触させることもできるが、あらかじめ被記録媒体の方に刺激を与える仕組みを施しておくことも可能である。例えば、pH応答性インクとして酸性応答性インクを用いて、酸性紙に記録を行う方法；刺激応答性インクとしてpH応答性インクを用い、熱、電磁波あるいは圧力の印加に応答してpHを変化させる物質を放出する被記録媒体に記録を行う方法；架橋または重合可能な官能基を含有する刺激応答性インクを用い、熱、電磁波あるいは圧力の印加に応答して架橋剤または重合開始剤を放出する被記録媒体に記録を行う方法などを挙げることができる。本発明では、被記録媒体はいずれの公知の形態であってもよい。例えば、普通紙、感熱紙、酸性紙等を挙げることができる。

## 【0115】

直接記録方式を用いる場合には、上記の被記録媒体を最終被記録媒体として用いる。一方、間接記録方式を用いる場合には、上記の被記録媒体を中間転写体として用いてもよいし、あるいは最終被記録媒体として用いてもよい。

## 【0116】

## [ヘッドキット]

本発明のインク組成物を吐出するためのインクジェットヘッドを有するインクジェットヘッドキットを説明する。図2は、このようなインクジェットヘッドキットを示した模式図であり、このインクジェットヘッドキットは、インクを吐出するインク吐出部511を有するインクジェットヘッド510と、このヘッドと不可分もしくは分離可能な液体容器であるインク容器520と、このインク容器にインクを充填するためのインクを保持したインク充填手段とを、キット容器501内に納めたものである。

## 【0117】

インクを消費し終わった場合には、インク容器の大気連通口521やインクジェットヘッドとの接続部や、もしくはインク容器の壁に開けた穴などに、インク充填手段の挿入部（注射針等）531の一部を挿入し、この挿入部を介してインク充填手段内のインクをインク容器内に充填すればよい。

## 【0118】

このように、インクジェットヘッドと、インク容器やインク充填手段等を一つのキット容器内に納めてキットにすることで、インクが消費されてしまっても前述のようにすぐに、また容易にインクをインク容器内に充填することができ、記録の開始を迅速に行うことができる。

## 【0119】

なお、本発明のインクジェットヘッドキットでは、インク充填手段が含まれるもので説明を行ったが、インクジェットヘッドキットとしては、インク充填手段を持たず、インクが充填された分離可能タイプのインク容器とヘッドとがキット容器510内に納められている形態のものであってもよい。

## 【0120】

また、図2では、インク容器に対してインクを充填するインク充填手段のみを示しているが、インク容器の他に発泡液を発泡液容器に充填するための発泡液充填手段をキット容器内に納めた形態のものであってもよい。

## 【0121】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

## 【0122】

## 実施例1

イソブチルビニルエーテルとビフェニルオキシエチルビニルエーテル (IBVE-r-VEEtPhPh: Aブロック) と2-メトキシエトキシエチルビニルエーテル (MOEOVE: Bブロック) と4-(2-ビニルオキシ) エトキシ安息香酸エチル (VEEtPhCOOE t: Cブロック) からなるトリブロックポリマーを合成した。

## 【0123】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 2.5 mmol (ミリモル)、VEEtPhPhを2.5 mmol、酢酸エチル16 mmol、

1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0℃ に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド（ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物）を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A ブロックの重合の完了を確認した。

#### 【0124】

次いで、B ブロック成分として MOEVE 4.4 mmol（ミリモル）を添加し、重合を続行した。GPC を用いるモニタリングによって、B ブロックの重合の完了を確認した後、5.0 mmol の 4-（2-ビニルオキシ）エトキシ安息香酸エチルを C ブロック成分としてを添加して、重合を続行した。3 時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量% のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 mol/L 塩酸で 3 回、次いで蒸留水で 3 回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMR および GPC を用いて行った。 $M_n = 26500$ 、 $M_w/M_n = 1.34$  であった。重合比は A : B : C = 100 : 90 : 10 であった。A ブロック内の 2 種のモノマーの重合比は 1 : 1 であった。

#### 【0125】

さらにここで得られたジブロックポリマーをジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解することで、B ブロック成分中の 4-（2-ビニルオキシ）エトキシ安息香酸エチルが加水分解され、ナトリウム塩化されたトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMR および GPC を用いて行った。

#### 【0126】

さらに水分散液中で 0.1 N の塩酸で中和して C 成分中の 4-（2-ビニルオキシ）エトキシ安息香酸がフリーのカルボン酸になったトリブロックポリマーを

得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

#### 【0127】

また、BブロックセグメントMOEVEの下限臨界溶液温度を測定するためにホモポリマー・ポリ(MOEVE)の合成を行った。モノマー成分としてMOEVE 4.4 mmolを用いた。他の合成条件は上記トリブロックポリマー合成の条件と同様に行った。

#### 【0128】

化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n = 12000$ 、 $M_w/M_n = 1.18$ であった。

#### 【0129】

つづいて得られたホモポリマーを1質量%になるように蒸留水に溶解し、濁度計(youngwoo Instruments 社製)を用いて、0℃から100℃における波長500 nmの光の透過率を測定した。80℃以下では透過率は100%であったのに対し、80℃より高い温度では溶液は白濁し、透過率もほぼ0%となり、よってMOEVEの下限臨界溶液温度は80℃であった。

#### 【0130】

##### 実施例2

実施例1で得たブロックポリマー26質量部と脂溶性染料オイルブルーN(商品名と同じ、アルドリッチ社製)を10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。これに0.1N水酸化ナトリウム水溶液を0.1 ml加えさらに超音波ホモジナイザーに10分間かけて、1時間放置した。pH試験紙ではpHが12であった。この分散液は非常に透明で青い色を呈していた。10日間放置したが、脂溶性染料は分離沈殿しなかった。

#### 【0131】

以上の方法で得られた染料分散組成物中の分散粒子の平均粒径dおよび分散度指数 $\mu/G^2$ を動的光散乱装置(DLS-7000、大塚電子株式会社製)を用いて測定した。pHを変えないため、同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で100倍に薄めて測定した。動的光散乱装置(DLS-7000、大塚電子株式会社製)

)を用いて測定した場合、平均粒径81.3nm、分散度指数 $\mu/G^2$ は0.09であった。

#### 【0132】

##### 比較例1

スチレンとエチレンオキサイドジブロック共重合体(数平均分子量10600、数平均分子量比36:70)、脂溶性染料としてオイルブルーNを用い、実施例1と同様の操作方法で、分散インクを作成した。青い色を呈しているものの強い白濁状態が観察された。平均粒径dは312nm、分散度指数 $\mu/G^2$ が0.9であった。また、10日間放置したところ、脂溶性染料が一部分離沈殿した。

#### 【0133】

##### 比較例2

上記比較例1の分散液を遠心分離機にかけ、上ずみ液を採取した。上から順に3種の上澄み液(A液, B液, C液)の[平均粒径、分散度指数 $\mu/G^2$ ]は、順にA液:[235nm、0.44]、B液:[285nm、0.52]、C液:[432nm、0.65]であった。いずれも明らかな白濁状態が観察された。

#### 【0134】

実施例2のインク組成物ではほとんど白濁していないの対して、明らかにA液の方が強い白濁状態が観測された。

#### 【0135】

##### 実施例3

更に実施例2のインク組成物および比較例2のA液, B液, C液を、それぞれ50倍に希釈し、濁度計(youngwoo Instruments 社製)を用いて、波長500nmの光の透過率を測定した。すなわち透過率が多いほど鮮明な色を呈していることを示す。実施例3の分散インク組成物と比較例2のA液, B液, C液で透過率は順にそれぞれ48%、25%、23%、21%であった。

#### 【0136】

##### 実施例4

実施例1におけるA成分のモノマーIBVE2. 5mmolおよびVEEtPhPhを2. 5mmolの代わりに、20℃以下で親水性を示し20℃（下限臨界溶液温度）より高い温度で疎水性を示す2-エトキシエチルビニルエーテル（EOVE）を5. 0mmolを用い、トリブロックポリマー・ポリ[EOVE-b-MOVE-b-VEEtPhCOOEt]の合成を行った。合成した化合物の同定は、GPCとNMRにより行い、 $M_n=21100$ 、 $M_w/M_n=1.36$ であった。 $M_n$ は数平均分子量であり、 $M_w$ は重量平均分子量である。ここでEOVEの下限臨界溶液温度は実施例1と同様にホモ（EOVE）を合成し測定した。他の合成条件は実施例1と同様である。

#### 【0137】

また得たジブロックポリマー26質量部と脂溶性染料オイルブルーN（商品名同じ、アルドリッチ社製）10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

#### 【0138】

以上の方法で得られた染料分散組成物中の分散粒子の平均粒径dおよび分散度指数 $\mu/G^2$ を動的光散乱装置（DLS-7000、大塚電子株式会社製）を用いて測定した。pHを変えないため、同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で100倍に薄めて測定した。平均粒径dは92. 0nm、分散度指数 $\mu/G^2$ が0. 09であった。

#### 【0139】

また、この染料分散組成物を10℃に冷却し、高分子ミセルを崩壊させ、高分子を水に溶解させたところ、染料と染料溶液が分離し、水層は無色化した。このことにより色材が内包されていたことを確認した。

#### 【0140】

##### 実施例5

実施例2において脂溶性染料としてオイルブルーNを選択し調製したインク組成物を用いて、定着強度の評価を行った。インクジェットプリンタ（BJF800、キヤノン社製）の印刷ヘッドに充填し、前記インクジェットプリンタを用い



て普通紙に記録した。

#### 【0141】

pH変化による刺激に応答するインクジェット用インクの評価を行なった。

#### 【0142】

本インクジェット用インクを用いた記録において、まず被記録媒体である普通紙にpH2のポリアクリル酸の5wt%水溶液を噴霧し、刺激を与えることができる被記録媒体を作成した。これに前記と同様にインクジェット記録を行い、30秒後に指で被記録部を強く押したが、インクは指に付着しなかった。

#### 【0143】

上記インク組成物とpH2のポリアクリル酸5wt%を混液したところすぐさま青色のゲルが生成した。

#### 【0144】

##### 比較例3

黒色の自己分散顔料（商品名CAB-0-JET300、キャボット社製）5質量部、界面活性剤（ノニオンE-230、日本油脂社製）0.5質量部、エチレングリコール5質量部、及びイオン交換水89.5質量部を混合し、インク組成物を調製した。このインク組成物をインクジェットプリンタ（BJF800、キヤノン社製）の印刷ヘッドに充填し、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に記録した。

#### 【0145】

本インクジェット用インクを用いた記録において、まず被記録媒体である普通紙にpH2のポリアクリル酸の5wt%水溶液を噴霧し、刺激を与えることができる被記録媒体を作成した。これに前記と同様にインクジェット記録を行い、30秒後に指で被記録部を強く押したところ、インクが指に付着した。

#### 【0146】

##### 実施例6

実施例1で得たブロックポリマー26質量部とキャボット社製黒色顔料モーグルLを10質量部をジメチルフォルムアミド中で混合し、蒸留水500質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。これに0.1N水酸化ナトリウム水溶

液を0.1ml加えさらに超音波ホモジナイザーに10分間かけて、1時間放置した。pH試験紙ではpHが12であった。この分散液は非常に透明で青い色を呈していた。10日間放置したが、分離沈殿しなかった。

#### 【0147】

以上の方法で得られた染料分散組成物中の分散粒子の平均粒径dおよび分散度指数 $\mu/G^2$ を動的光散乱装置(DLS-7000、大塚電子株式会社製)を用いて測定した。pHを変えないため、同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で100倍に薄めて測定した。動的光散乱装置(DLS-7000、大塚電子株式会社製)を用いて測定した場合、平均粒径231.3nm、分散度指数 $\mu/G^2$ は0.09であった。

#### 【0148】

このインク組成物をインクジェットプリンタ(商品名BJF800、キヤノン社製)の印刷ヘッドに充填し印字記録した。記録1分後にラインマーカーで強く3回こすったが、黒色の尾引きはなく、定着性が非常に良いことがわかった。

#### 【0149】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、機能性物質を溶媒に良好に分散することができるブロックポリマーを提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の画像記録装置の概略の機構を示す模式図である。

##### 【図2】

本発明のヘッドキットを示す模式図である。

##### 【符号の説明】

50 CPU

52 Xモータ駆動回路

54 Yモータ駆動回路

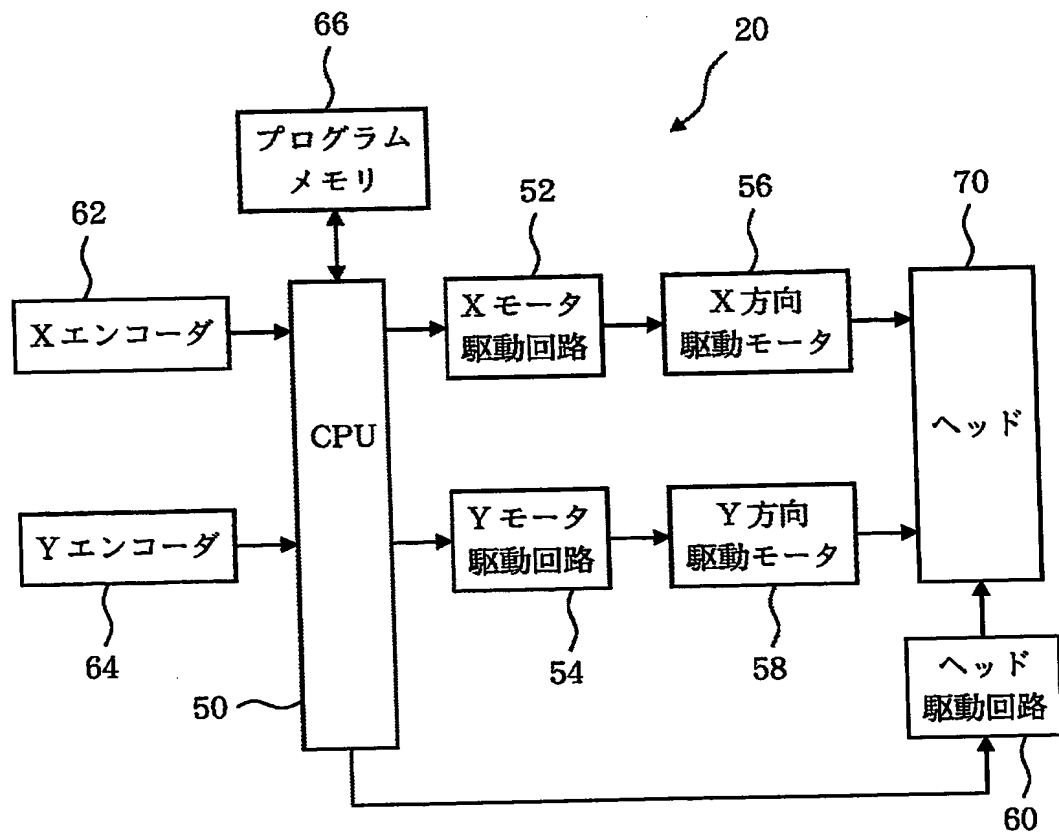
56 X方向駆動モータ

58 Y方向駆動モータ

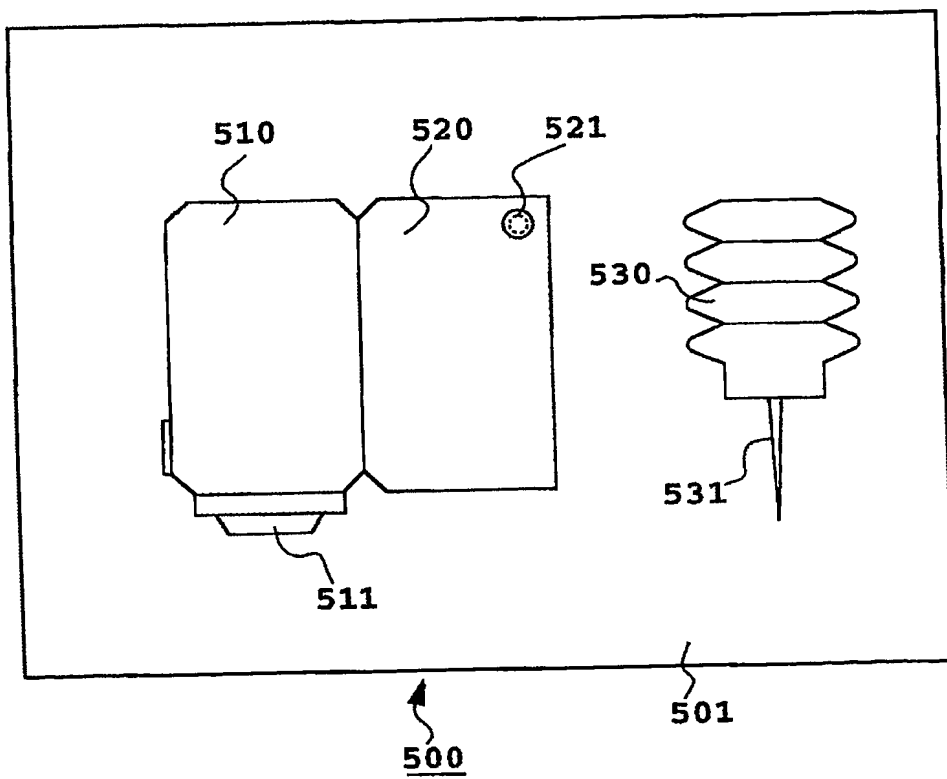
- 60 ヘッド駆動回路
- 62 Xエンコーダ
- 64 Yエンコーダ
- 66 プログラムメモリ
- 70 ヘッド
- 500 ヘッドキット
- 510 インクジェットヘッド
- 511 インク吐出部
- 520 インク容器
- 521 大気通気口
- 530 インク充填手段
- 531 挿入部

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機能性物質を溶媒に良好に分散できるポリマー化合物及びそれを含有するインク組成物、それを用いた液体付与方法及び液体付与装置を提供する。

【解決手段】 ポリビニルエーテル主鎖で構成され、3種以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、疎水性を有する第一のブロックセグメントと、下限臨界溶液温度が70℃を超える第二のブロックセグメントと、イオン性を有する第三のブロックセグメントとを少なくとも有することを特徴とするブロックポリマー。

【選択図】 なし

特願 2003-181256

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**